

Софийски университет
„Св. Климент Охридски“

Физически факултет

Доклад на тема:
Рентгено-флуоресцентна
спектроскопия

Стефан Иванов Чакъров

Фак. №30315

специалност: ЯТЯЕ

Въведение в рентгено-флуоресцентната спектроскопия.

Рентгенова флуоресценция (XRF) е аналитична техника , която използва взаимодействието на рентгенови лъчи с материала , за да се определи неговия елементен състав. XRF е подходящ за твърди вещества , течности и прахове , и в повечето случаи не разрушава пробата. Има два основни XRF метода - енергийно дисперсионен (EDXRF) и с вълноводисперсионен (WDXRF) , които ще бъдат обяснени по-подробно. Всеки метод има своите предимства и недостатъци.

Обхватът на откриване на елементи варира в зависимост от конфигурацията и настройките на апаратурата , но обикновено EDXRF обхваща всички елементи от натрий (Na) до уран (U) , докато WDXRF може да разшири тази граница до берилий (Be). Концентрациите могат да варират от 100% до ppm (part per milion) , а в някои случаи и до нива под ppm. Границите на откриване зависят от конкретния елемент и матрицата на пробата , но като общо правило - по-тежките елементи имат по-ниски граници на откриване.

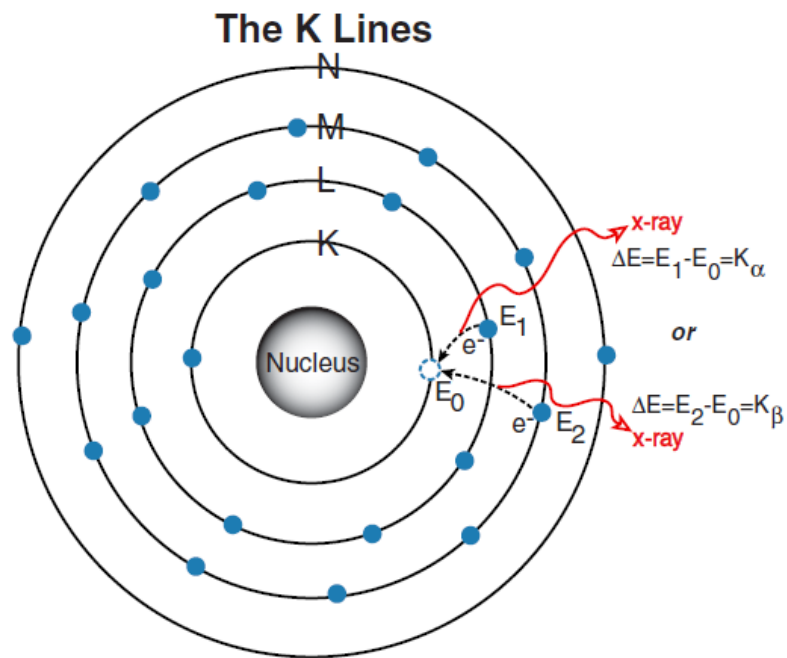
Какво е рентгенова флуоресценция?

Когато рентгенови лъчи от първичен рентгенов източник на възбуждане - рентгенова тръба или радиоактивен източник , проникнат в дадена проба , те могат да се абсорбират от атома или да се разсеят в материала. Процесът , при който рентгеновите лъчи се абсорбират от атома , като предават цялата си енергия на електрон от вътрешен електронен слой се нарича „фото-електричен ефект“. При този процес , ако първичните рентгенови лъчи са с достатъчна енергия се избива електрон от вътрешен електронен слой , като се създава ваканция. Тази ваканция довежда атома до нестабилно състояние. За да се снее възбуждането на атома , електрон от външен електронен слой преминава на по-вътрешен електронен слой , като запълва образувалата се ваканция. По време на този процес се излъчва характеристично рентгеново лъчение , което е с енергия равна на разликата между енергиите на свързване на нивата между които се извършва преходът. Излъчването на рентгенови лъчи при този процес се нарича „рентгенова флуоресценция“. Процесът на детектиране и анализиране на тези рентгенови лъчи се нарича „рентгено-флуоресцентен анализ“.

Ваканции в атомите на пробата могат да се получат и чрез облъчването ѝ със заредени частици (обикновено ускорени електрони) , които предават енергията си на електрони от веществото на пробата чрез възбуждане или йонизация.

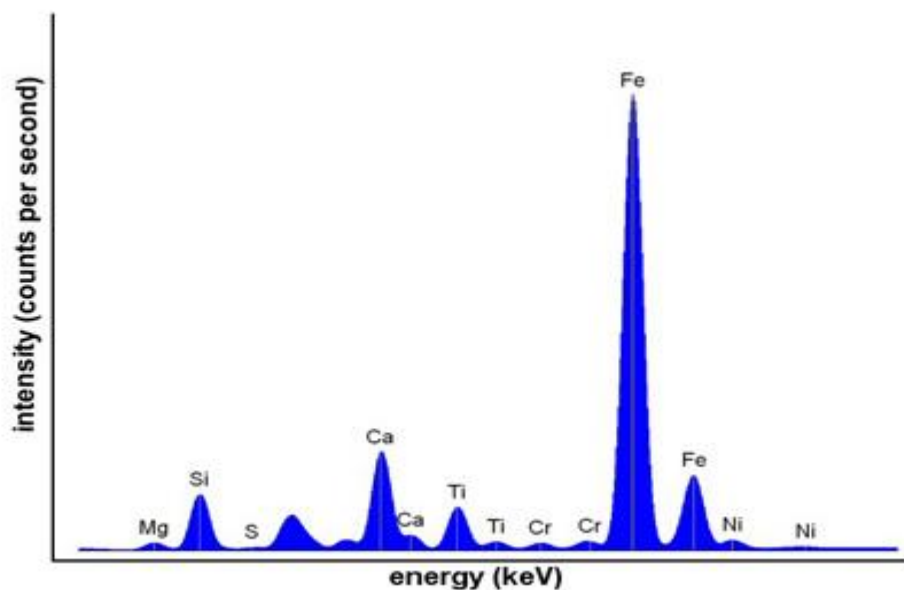
Тъй като ваканцията може да се запълни с определена вероятност от електрони от различни по-високо лежащи слоеве , са възможни няколко флуоресцентни преходи с различни енергии и интензитети.

Енергиите на характеристичното рентгеново лъчение позволяват еднозначно да се определи поредния номер на възбудения атом, а интензитетите са свързани с концентрациите на атомите от съответния вид в пробата.



Енергийно дисперсивен XRF анализ (EDXRFA)

Енергийна дисперсивната детектираща система директно измерва различните енергии на рентгеновите лъчи, излъчени от пробата. Чрез преброяване на погълнатите рентгенови кванти с различни енергии се построява XRF спектър.

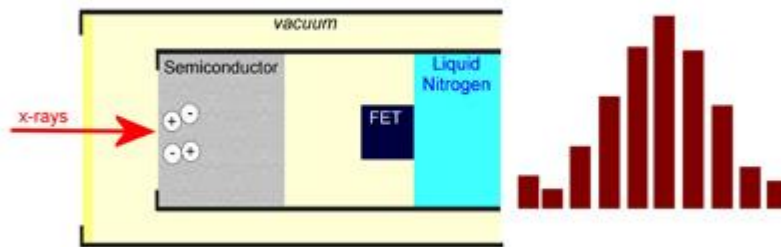


Принципът на енергийно дисперсивния детектор се основава на образуването на двойки електрон-дупка в полупроводниковия материал (най-често силиций).

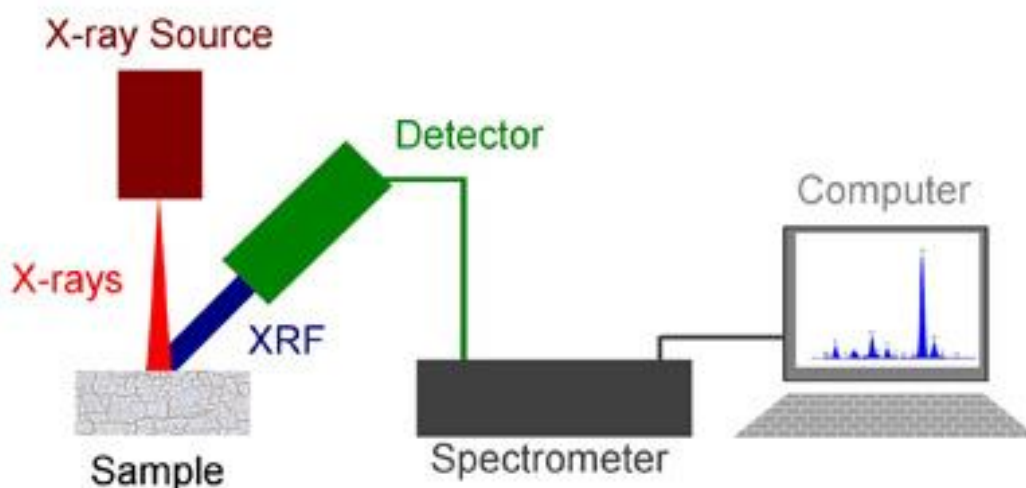
Падащите рентгенови лъчи се абсорбират от материала на детектора и довеждат до образуване на множество двойки електрон-дупка. Енергията за образуване на една двойка токови носители, E_{ehp} , е фиксирана за конкретен материал. Броят на двойките електрон-дупка в такъв случай е: $N_{eh} = E_x / E_{ehp}$.

Между стените на детектора се прилага електрично поле, което извлича електроните от него и получения ток е пропорционален на броя на двойките електрон-дупка, което само по себе си е пряко свързано с енергията на рентгеновите лъчи.

Процесът на анализиране се извършва чрез бърз аналогово-цифров преобразувател и резултатите се разпределят в енергийни канали.



Геометрия на провеждане на анализа:



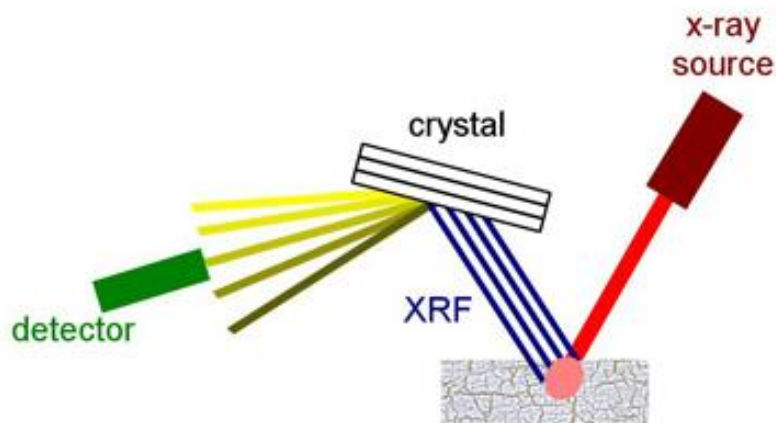
Вълноводисперсионен XRFA (WDXRFA)

Системата за детектиране с дисперсия на дължината на вълната разделя пространствено рентгеновите лъчи според дължината на вълната.

Връзката между дължина на вълната и енергия е:

$\lambda = \frac{c}{\nu}$, където λ е дължината на вълната , а $E = h\nu$ енергията на рентгеновото лъчение при съответната дължина на вълната.

Рентгеновите лъчи се насочват към кристал , чрез който те дифрактират в различни посоки според дължината на вълната (енергиите). При този метод детекторът се поставя на фиксирана позиция , а кристалът се върти така , че лъчите с различни дължини на вълните последователно да попаднат в детектора. Спектърът се създава точка по точка. Съществуват и паралелни системи , в които се използват редица кристал/детекторни единици , така че множество елементи могат да бъдат анализирани едновременно.



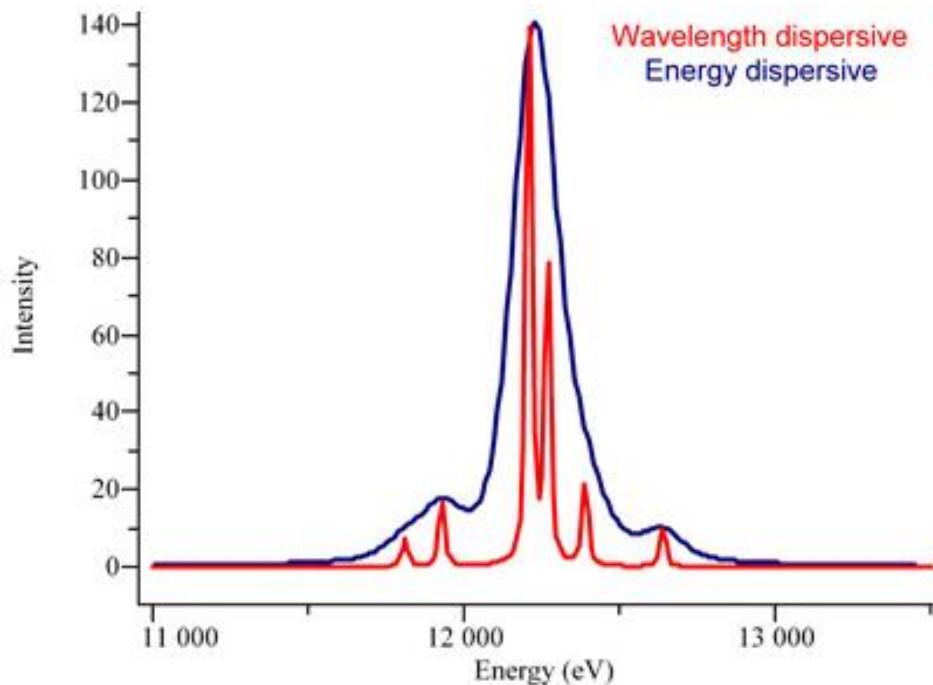
Сравнение между EDXRF и WDXRF

Основната разлика между ED и WDXRF техниките се крие в постижимата енергийна (спектрална) разделителна способност. WDXRF системите могат да осигурят разделителна способност между 5 eV и 20 eV в зависимост от настройките и качеството на системата , докато EDXRF системите обикновено осигуряват разделителна способност , варираща от 150 eV до 300 eV или повече , в зависимост от вида на използвания детектор.

По-високата разделителна способност на WDXRF осигурява по-малки припокривания на линиите , така че пробите със сложен състав могат да бъдат по-точно характеризирани. В допълнение , с високата разделителна способност , фонът се намалява , което предоставя по-добри граници на откриване и чувствителност.

Въпреки това , използването на допълнителни оптични компоненти на система WDXRF (например – дифракционен кристал и колиматири) означава , че системата има значително намалена светлосила на системата. Обикновено това се компенсира от мощни рентгенови източници , което може да има значително въздействие върху цената и лесното използване на метода.

Друга основна разлика е в набирането на спектра. При системата EDXRF целият спектър се получава едновременно , така че елементи от по-голямата част от периодичната таблица могат да бъдат открити в рамките на няколко минути. С WDXRF набирането на спектъра се прави точка по точка (което отнема изключително много време) , или пък има ограничен брой едновременни детектори (което е скъп вариант).



Разновидности на методите за XRFA

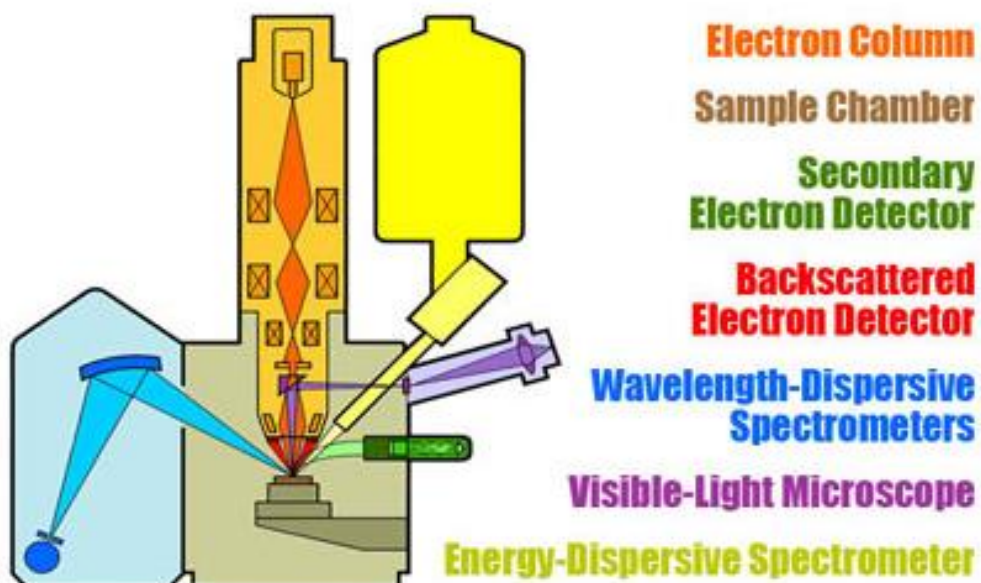
Микро XRF

Обикновено снопът възбуждащо лъчение в мястото на пробата има размери в диапазона от 1 mm до няколко сантиметра. Развитието на рентгеновата оптика е довело до създаването на тесни снопове от рентгенови лъчи , при които петното може да се стесни до 10 μm . Това е революционен XRFA метод , който позволява да се анализират единични частици с микроскопични размери , а подробните изображения на елементите се правят с висока разделителна способност.

Обикновено микро-XRF системите се основават на енергийно дисперсионното детектиране , тъй като подробното изображение на елемента е с хиляди отделни пиксели , а това изисква бързо генериране на XRF спектъра на всеки отделен пиксел.

EPMA (Electron probe micro-analyzer) - микросонди

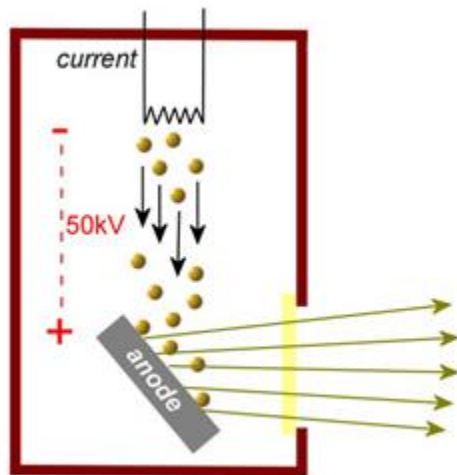
EPMA е аналитичен метод , чрез който се определя химичния състав на твърди материали с малки обеми без да се разрушава пробата. При този метод пробата се бомбардира с ускорени електрони вследствие на което се излъчват топлина , вторични електрони и рентгенови лъчи. Най-важни за метода са излъчените характеристични рентгенови лъчи , които се анализират. Те позволяват да бъдат открити елементи в пробата с много малък обем (няколко микрометра). Концентрациите на елементи от бор до плутоний могат да бъдат измерени с чувствителност до 100 части на милион (ppm).



Schematic cut-away diagram of a typical microprobe. [Details](#)

Източници на рентгенови лъчи

В генераторите на рентгенови лъчи се използва източник на електрони с нажежаема нишка, от която те се отделят чрез термоелектронна емисия. Тези електрони се ускоряват във вакуум към анод от подадено високо напрежение. Ускорените електрони се удрят в анода и спират, като при този процес се излъчва рентгеново лъчение. Рентгеновите лъчи излизат от тръбата през тънък слой берилий и се насочват към пробата.



EDXRF използва миниатюрни рентгенови тръби с ниска консумация на енергия.



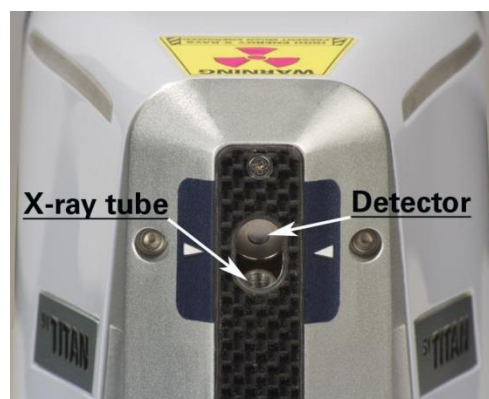
WDXRF използва по-мощни рентгенови тръби.

Детектори

Твърдотелни детектори

Те обикновено са базирани на силициевии или германиеви кристали. Рентгеновите лъчи влизат през тънък прозорец берилий и създават двойки електрон-дупка в полупроводника на детектора. Броят на образуваните двойки електрон-дупка е пропорционален на енергията на входящите рентгенови лъчи. Прилага се високо напрежение, което насочва електроните към външните повърхности на детектора, където те колективно се регистрират като токов импулс. След това импулсите се преброяват от многоканален анализатор и се сортират по амплитуда (която е пропорционална на енергията на рентгеновите лъчи).

За да се осигури добра разделителна способност твърдотелните детектори се охлаждат с течен азот или чрез Пелтие ефект.



Приложение

Последните постижения в рентгеновата технология са довели до развитието на XRF инструменти, способни на анализ с висока пространствена разделителна способност. Тези инструменти се използват в много и най различни сфери. Например:

- В рудодобива и металургията, за определяне на елементния състав на рудите и концентратите, и за технологичен контрол на производствените процеси.
- В археологията, за да се определи какви материали са били използвани в миналото.
- За опазване на околната среда – за да се определи количеството на замърсителите в почвата, идентифицират се опасни елементи в околната среда.
- В съдебната медицина за анализиране на улики.
- Анализ на покрития – определя се елементният състав и дебелината на многослойни структури.
- В геологията за анализ на почва, скали, минерали и други.
- В електрониката за елементен анализ на печатни платки, интегрални чипове и други (EPMA).
- В индустрията за определяне на замърсителите при производството на даден продукт.